УДК 54.06:546.831.4
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-4-13

Роль агломератов нанопорошков в формировании структуры и свойств керамических материалов

© 2020 г. **С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева, Т.Ю. Поздеева, В.О. Шоков**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), г. Пермь, Россия

Статья поступила в редакцию 08.02.20 г., доработана 14.03.20 г., подписана в печать 19.03.20 г.

Аннотация: Проведена сравнительная характеристика агломератов, полученных методами распылительной сушки и грануляции, и консолидированных материалов на их основе. Представлены результаты исследований гранулированных в водной среде с добавлением агар-агара нанопорошков диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия (2,5 мол.%), полученных химическим осаждением, и приготовленного методом распылительной сушки порошка марки TZ-3Y-E производства «Tosoh Corp.» (Япония). Исследования агломератов, а также микрошлифов и изломов образцов проводили методами сканирующей электронной, оптической, атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Коэффициент трещиностойкости (K_{1c}) образцов определяли методом индентирования полированной поверхности микрошлифов пирамидой Виккерса. Измеренная методом тепловой десорбции азота удельная поверхность порошков при гранулировании остается неизменной, что указывает на значительную открытую пористость полученных агломератов. При увеличении давления прессования в условиях полусухого прессования с водным раствором поливинилового спирта в качестве связки происходит разрушение агломератов и даже агрегатов гранулированных порошков, коэффициент K_{1c} возрастает при повышении давления прессования и сопровождающем его измельчении микроструктуры материала. Порошки, агломерированные с применением распылительной сушки, разрушаются значительно менее интенсивно, K_{1c} не изменяется с увеличением давления прессования. Проведенные исследования позволяют согласиться с авторами, указывающими на фрактальную природу агломератов, полученных из химически осажденных нанопорошков без использования распылительной сушки. Применение гранулированных нанопорошков при полусухом прессовании с приложением высоких давлений позволяет разрушить не только агломераты, но и агрегаты и получить наноструктурированную керамику с размером зерна, близким к размеру первоначальных частиц.

Ключевые слова: нанопорошок, агломерация, гранулирование, распылительная сушка, диоксид циркония, оксид иттрия, консолидация, структура, коэффициент трещиностойкости.

Порозова С.Е. – докт. техн. наук, проф. кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29). E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru; sw.porozova@yandex.ru.

Кульметьева В.Б. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» ПНИПУ. E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Поздеева Т.Ю. – аспирант кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» ПНИПУ. E-mail: pozdeevatu@gmail.com.

Шоков В.О. – аспирант кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» ПНИПУ. E-mail: dbnei@mail.ru.

Для цитирования: *Порозова С.Е., Кульметьева В.Б., Поздеева Т.Ю., Шоков В.О.* Роль агломератов нанопорошков в формировании структуры и свойств керамических материалов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 4. С. 4–13. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-4-13.

Role of nanopowder agglomerates in forming the structure and properties of ceramic materials

S.E. Porozova, V.B. Kul'met'eva, T.Yu. Pozdeeva, V.O. Shokov

Perm National Research Polytechnic University (PNRPU), Perm, Russia

Received 08.02.2020, revised 14.03.2020, accepted for publication 19.03.2020

Abstract: A comparative analysis of agglomerates obtained by spray drying and granulation methods and consolidated materials based on them was carried out. The paper provides the results obtained when studying zirconia nanopowders granulated in water

medium with an agar agar additive obtained by chemical precipitation with zirconia partially stabilized by yttrium oxide (2.5 mol.%), and TZ-3Y-E powder manufactured by Tosoh Corp. (Japan) that was prepared by spray drying. Agglomerates as well as microsections and fractures of samples were studied by scanning electron, optical, atomic force microscopy, and Raman spectroscopy. The crack resistance coefficient (K_{1c}) of samples was determined by indenting the polished surface of microsections with a Vickers pyramid. The specific surface of the powders measured by nitrogen thermal desorption during granulation remains unchanged indicating a significant open porosity of agglomerates obtained. With increasing compacting pressure under conditions of semi-dry compaction with an aqueous solution of PVA as a binder, agglomerates and even aggregates of granulated powders are destroyed, K_{1c} increases with increasing compaction pressure and the accompanying material microstructure grinding. Powders agglomerated using spray drying break up much less intensively, K_{1c} does not change with increasing pressure. The studies conducted allow us to agree with the authors pointing to the fractal nature of agglomerates obtained from chemically precipitated nanopowders without the use of spray drying. The use of granulated nanopowders in semi-dry compaction with the application of high pressures makes it possible to destroy not only agglomerates, but also aggregates, and to obtain nanostructured ceramics with grain sizes close to the size of initial particles.

Keywords: nanopowder, agglomeration, granulation, spray drying, zirconia, yttrium oxide, consolidation, structure, crack resistance coefficient.

Porozova S.E. – Dr. Sci. (Eng.), prof., Department «Mechanics of composite materials and constructions», Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol pr., 29).
E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru; sw.porozova@yandex.ru.

Kul'met'eva V.B. – Cand. Sci. (Eng.), assistant prof., Department «Mechanics of composite materials and constructions», PNRPU.
E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.

Pozdeeva T.Yu. – postgraduate student, Department «Mechanics of composite materials and constructions», PNRPU.
E-mail: pozdeevatu@gmail.com.

Shokov V.O. – postgraduate student, Department «Mechanics of composite materials and constructions», PNRPU.
E-mail: dbnei@mail.ru.

For citation: *Porozova S.E., Kul'met'eva V.B., Pozdeeva T.Yu., Shokov V.O.* Role of nanopowder agglomerates in forming the structure and properties of ceramic materials. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 4. P. 4–13 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-4-13.

Введение

При синтезе керамических порошков важной характеристикой является степень агломерации частиц, влияющая на плотность их упаковки при консолидации. Процессы агломерации, движущей силой которых является стремление уменьшить поверхностную энергию [1—3], происходят естественным образом под влиянием сил адгезии, которые действуют между частицами. Если агломерация нанопорошков неизбежна [4], то очевидна и необходимость сделать процесс образования агломератов в той или иной степени регулируемым. Исследованиям в этом направлении посвящено значительное количество работ отечественных и зарубежных авторов.

Согласно теории золь-гель процессов, размер образующихся частиц золя не более 10 нм (обычно 2—5 нм) [5]. Далее происходит по различным механизмам рост этих частиц с формированием агрегатов из нескольких частиц размерами до 50—80 нм [6, 7] Различия между агломератами и агрегатами обычно рассматриваются в строгом соответствии с ГОСТ ISO/TS 80004-4-2016 «Нанотехнологии. Часть 4. Материалы наноструктурированные. Термины и определения».

Многие агломераты, по мнению ряда исследователей [8—10], являются фракталами. К основным особенностям фрактальной структуры относят структурную иерархию, масштабную инвариантность и пористость. Во фрактальном агломерате средняя плотность упаковки снижается с его ростом, т.е. максимальна в центре и уменьшается по степенному закону. Особенностью роста фракталов является то, что фрактальная размерность — константа, которая не зависит от времени, доступного для агломерации [8—10].

Известно [11, 12], что для получения гомогенного компакта высокой плотности необходимы так называемые «мягкие» агломераты, которые легко поддаются деформации за счет того, что связаны между собой слабыми силами Ван-дер-Ваальса, в отличие от «жестких» агломератов, соединенных сильными химическими связями.

Агломераты могут формироваться контролируемым и неконтролируемым образом. Контролируемая агломерация обычно происходит при распылительной сушке или грануляции порошка. Неконтролируемое образование агломератов идет независимо на разных стадиях обработки. Харак-

теристики агломератов в большинстве случаев переносятся на конечный продукт, что подчеркивает важность применения надлежащих этапов обработки даже на первых стадиях синтеза порошка [4].

В работе [13] сообщается, что при обратном соосаждении гидроксида циркония в системе ZrO_2—HfO_2—Y_2O_3 уже на первых этапах процесса появляются агломераты размерами 200—250 нм, которые состоят из более мелких частиц величиной 3—5 нм. Последующее агломерирование связано с процессами коалесценции и коагуляции.

Авторами [14] с целью сравнения свойств конечных агломератов были получены нанодисперсные керамические порошки диоксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия, синтезированные двумя разными методами: гидролизом алкоксидов или хлоридов металлов. Порошки, полученные гидролизом алкоксидов металлов, состоят из относительно слабых пористых агломератов неправильной формы. В свою очередь, синтезом порошков с помощью гидролиза раствора хлорида металла получают более прочные и плотные агломераты правильной формы. Гидролиз и промывка в сильных щелочных условиях позволяют получать порошок, который имеет более низкую степень агломерации, чем гидролиз в нейтральных или кислотных условиях.

В работе [15] показано, что синтезированный методом совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия порошок ZrO_2—5,5мас.%Y_2O_3 характеризовался наличием агломератов сферической формы с размерами 1,5—2,0 мкм и незначительного количества агломератов неправильной формы с размерами 0,5—1,0 мкм. В свою очередь, агломераты состояли из агрегатов размерами 30—60 нм, а агрегаты округлой или неправильной формы — из кристаллитов со средним размером 28 ± 3 нм.

Одним из наиболее известных в мире промышленных порошков стабилизированного диоксида циркония является порошок марки TZ-3Y-E производства компании «Tosoh Corp.» (Япония). Порошок, содержащий 4,95—5,35 мас.% Y_2O_3, спекается до плотности 6,05 г/см^3 при температуре $t = 1350$ °C и времени выдержки 2 ч. Нанопорошок состоит из полученных в процессе распылительной сушки и пиролиза сферических гранул со средним размером ~50 мкм, гранулы — из агрегатов со средним размером 75 нм, а средний размер кристаллитов, определенный по формуле Шеррера, составляет 27 нм [16]. Гранулы легко разрушаются при растирании до среднего размера 3 мкм. Удельная поверхность сферических гранул — 16 м^2/г.

В Научном центре порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета (НЦ ПМ ПНИПУ) для облегчения процесса формования нанопорошков применяют гранулирование в водной среде с добавками поверхностно-активных полимерных веществ [17, 18]. При осуществлении этого процесса образуются гранулы осколочной формы размером 1—10 мкм, позволяющие реализовать преимущества нанопорошка при получении, в частности, высокопористых материалов [19].

Цель проведенной работы — сравнительная характеристика агломератов, полученных распылительной сушкой и грануляцией, и материалов на их основе. В эксперименте использовали порошки диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (2,5 мол.%), полученные химическим осаждением и гранулированные в водной среде в присутствии природного полимера агар-агара, а также японский порошок марки TZ-3Y-E.

Методики исследований

Приготовление золя и его коагуляцию проводили из водно-этанольных растворов солей с добавкой водорастворимого полимера агар-агара [20]. Для синтеза использовали реактивы марок ХЧ и ЧДА: $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 25 %-ный водный раствор аммиака, природный полимер агар-агар, 96 %-ный этиловый спирт (C_2H_5OH), а также дистиллированную воду. Полученный осадок прокаливали при $t = 550$ °C.

Гранулирование порошка проводили в водной среде с добавкой 0,5 мас.% агар-агара (при массовом соотношении шары : порошок : вода = 2 : 1 : 1) в планетарной мельнице «САНД» в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами при скорости вращения 160 об/мин в течение 30 мин.

Консолидацию порошка осуществляли методом холодного полусухого одноосного прессования в стальной пресс-форме при давлении 200—800 МПа с интервалом 50 МПа. В качестве временной технологической связки применяли 4 %-ный водный раствор поливинилового спирта (ПВС). Спекание выполняли в воздушной среде при температуре 1400 °C с изотермической выдержкой 2 ч.

Плазменно-искровое спекание образцов из про-

мышленного порошка диоксида циркония проводили на установке «Dr. Synter SPS-1050b» (SPS Syntex, Япония) в графитовой пресс-форме с молибденовой обечайкой при давлении 30 МПа, температуре 1300 °С и изотермической выдержке 10 мин.

Фазовый состав полученных образцов изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии) на многофункциональном спектрометре «Senterra» (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Содержание моноклинной модификации определяли по соотношению интенсивностей пиков моноклинной и тетрагональной модификаций [21, 22] по следующей формуле:

$$f_м = [I_м^{181} + I_м^{192}] / [0{,}97(I_т^{148} + I_т^{264}) + I_м^{181} + I_м^{192}],$$

где верхние индексы относятся к комбинационному смещению характеристических пиков, а нижние индексы показывают принадлежность пика к моноклинной или тетрагональной фазе.

Кажущуюся плотность и открытую пористость спеченных образцов исследовали согласно ГОСТ 2409-2014. Удельную поверхность порошков определяли методом тепловой десорбции азота на приборе СОРБИ 4.1 (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск).

Для выявления микроструктуры поверхности микрошлифы спеченных образцов подвергали высокотемпературному травлению при t = 1250 °С в течение 30 мин в воздушной атмосфере [23]. Микроструктуру поверхности микрошлифов спеченных образцов изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе «Solver Next» (НТ-МДТ, г. Зеленоград). Обработку полученных данных осуществляли с использованием программного обеспечения «Gwyddion» (https://континентсвободы.рф). Агломераты нанопорошков и изломы образцов, подвергнутых плазменно-искровому спеканию, исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Vega 3» (Tescan, Чехия).

Испытания образцов на трещиностойкость проводили методом индентирования полированной поверхности микрошлифов пирамидой Виккерса на твердомере ИТ5010 (2137ТУ, производство ПО «Точприбор», г. Иваново) при нагрузке 98,1 Н. Длину диагоналей отпечатка и трещин, формирующихся в его углах, измеряли на цифровом инвертированном микроскопе «Axiovert 40MAT» (Carl Zeiss, Германия) с системой визуализации и фотодокументирования. Коэффициент трещиностойкости K_{1c} определяли по формуле Ниихары [24].

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены условия осаждения, фазовый состав, удельная поверхность и рассчитанный по ней средний размер частиц полученных порошков.

Была проведена агломерация этих порошков при идентичных условиях. Их удельная поверхность после агломерации, вне зависимости от исходной поверхности порошка, практически не изменилась, что указывает на образование относительно рыхлых пористых агломератов. СЭМ-изображения полученных агломератов представлены на рис. 1 при увеличениях 2000, 5000 и 40000. В обоих случаях наблюдаются агломераты различной величины. Максимальный размер агломератов у порошка *1*, полученного прямым осаждением водным раствором аммиака, составил 30—35 мкм, у порошка *2*, полученного обратным осаждением аммиачным буферным раствором, — 10—15 мкм. Агломераты порошка *1* в целом крупнее с четкой осколочной формой, а у порошка *2* они не только отличаются меньшими размерами, но и имеют более рыхлые очертания.

Таким образом, агломерация зависит от первоначальных параметров (фазового состава и разме-

Характеристики порошков диоксида циркония, полученных химическим осаждением

Properties of zirconia powders obtained by chemical deposition

Порошок	Осаждение	Фазовый состав	Содержание моноклинной модификации	Удельная поверхность, $м^2/г$	Рассчитанный средний размер частиц, нм
1	Прямое, NH_4OH	Т + М	17	71 ± 1	14
2	Обратное, аммиачный буферный р-р (pH = 9,5)	Т	Нет	47 ± 1	21

Примечание. Т – тетрагональная модификация, М – моноклинная.

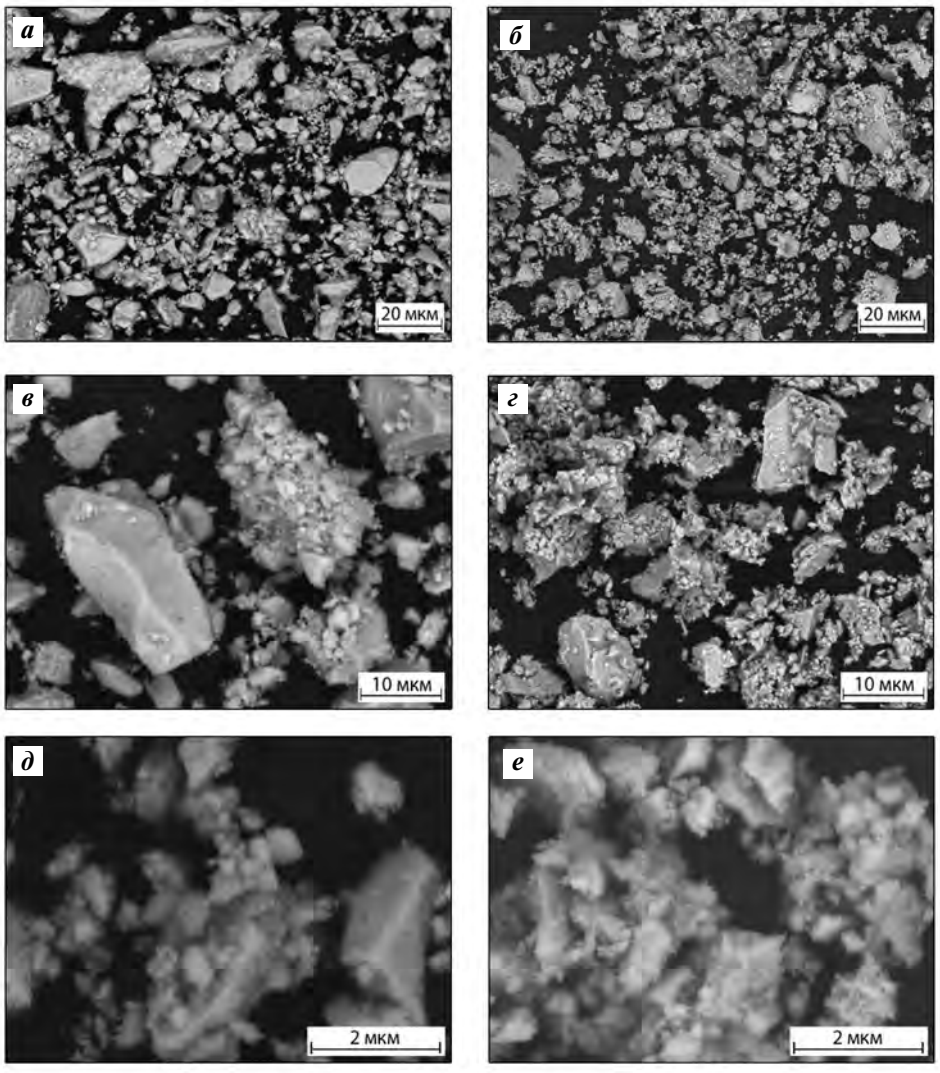

Рис. 1. СЭМ-изображения гранулированных порошков
а, ***в***, ***д*** – порошок *1*; ***б***, ***г***, ***е*** – порошок *2*

Fig. 1. SEM images of granulated powders
а, ***в***, ***д*** – powder *1*; ***б***, ***г***, ***е*** – powder *2*

ров частиц) полученного нанопорошка. В целом, по-видимому, можно согласиться с авторами [8—10], утверждающими, что гранулированные агломераты (в особенности это можно отнести к агломератам порошка *2*) являются фракталами. В этом случае мы имеем дело с агломератами, плотность упаковки частиц в которых уменьшается от центра агломерата к его поверхности. Такие агломераты могут относительно легко разрушаться при прессовании, хотя их осколочная форма и препятствует плотной упаковке при консолидации. Строение материала из нанопорошка представляет собой иерархическую последовательность структурных элементов: частицы (кристаллиты) → агрегаты → → агломераты → объемный материал [25—27]. Наиболее легко поддаются изменению две последние стадии консолидации нанопорошка.

Компактирование агломератов проводили методом холодного полусухого одноосного прессования в стальной пресс-форме при давлении 200—800 МПа с интервалом 50 МПа. В качестве временной технологической связки применяли 4 %-ный водный раствор поливинилового спирта. При увеличении давления прессования не отмечено появление трещин перепрессовки, характерное для керамических порошков микронного размера. Спекание проводили в воздушной среде при температуре 1400 °С с выдержкой 2 ч. На рис. 2 приве-

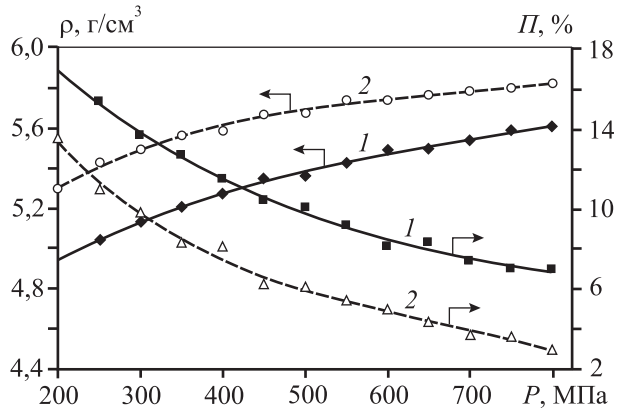

Рис. 2. Зависимости кажущейся плотности (ρ) и открытой пористости (*П*) спеченных образцов от давления прессования (*P*) для порошков *1* и *2*

Fig. 2. Dependences of apparent density (ρ) and effective porosity (*П*) of sintered samples on compaction pressure (*P*) for powders *1* and *2*

дены зависимости кажущейся плотности и открытой пористости спеченных образцов от давления прессования.

Плотность образцов возрастает при повышении давления прессования, открытая пористость — снижается. Наиболее высокие результаты получены для порошка *2*. Значительный интерес представляет то, что пористость обоих материалов практически полностью открытая. Эти данные подтверждают предположение о фрактальной структуре гранулированных агломератов и относительно низкой плотности материала на их границах.

Кривые изменения кажущейся плотности и открытой пористости образцов от давления прессования для обоих порошков практически параллельны, поэтому дальнейшие результаты приведены для порошка *1*, технологическая схема синтеза которого легче поддается автоматизации. На рис. 3

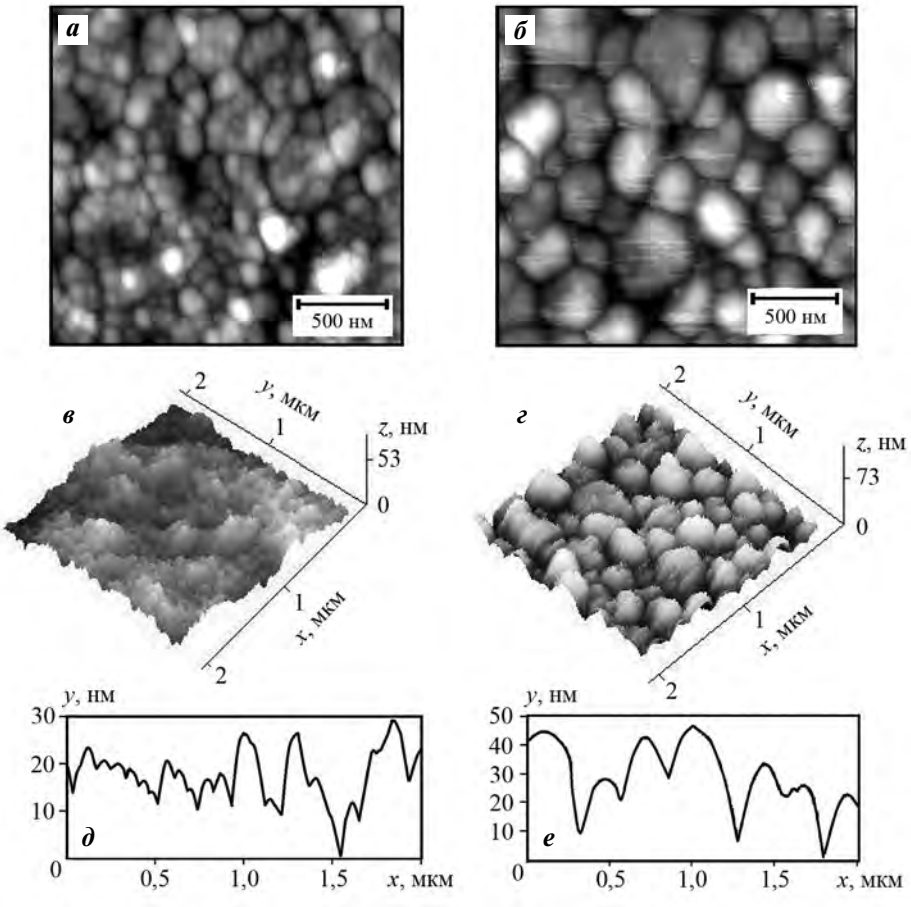

Рис. 3. АСМ-изображения 2D (***а***, ***б***) и 3D (***в***, ***г***) проекций и профилограмм (***д***, ***е***) микрошлифов образцов из порошка *1* (***а***, ***в***, ***д***) и промышленного японского порошка *3* (***б***, ***г***, ***е***)

Высокотемпературное травление

Fig. 3. Atomic force microscope images of 2D (***а***, ***б***) and 3D (***в***, ***г***) projections and profilograms (***д***, ***е***) for microsections of samples made of Powder *1* (***а***, ***в***, ***д***) and commercial Japan powder *3* (***б***, ***г***, ***е***)

High-temperature etching

представлены АСМ-изображения микрошлифов образцов, полученных из гранулированного порошка *1* и порошка японской фирмы «Tosoh Corp.» (далее порошок *3*).

При прессовании промышленного порошка *3* отмечено, что увеличение давления прессования приводит к появлению трещин перепрессовки, характерных для керамических порошков с частицами микронных размеров, поэтому микроструктуры приведены для образцов, спрессованных при $P = 550 \div 600$ МПа.

На сферические гранулы, полученные распылительной сушкой, увеличение давления прессования практически не оказывает влияния. Зерно материала, спеченного из промышленного порошка *3*, существенно крупнее (см. рис. 3). Кажущаяся плотность материала соответствует данным сертификата фирмы-изготовителя. В то же время порошок, полученный гранулированием в водном растворе агар-агара в планетарной мельнице, уже практически весь разрушен на агрегаты, хотя границы агломератов еще можно выделить.

Методом индентирования полированной поверхности микрошлифов пирамидой Виккерса с дальнейшим расчетом по формуле Ниихары исследовано влияние давления прессования на трещиностойкость спеченных материалов из порошков *1* и *3*. Полученные зависимости приведены на рис. 4.

Если рассматривать только плотность и пористость материалов, то материал из порошка *3* имеет более высокие показатели, однако одной из наиболее важных эксплуатационных характеристик керамики из диоксида циркония является коэффициент трещиностойкости K_{1c}.

Изменение давления прессования не влияет как на величину K_{1c} спеченной из порошка *3* керамики, так и на ее микроструктуру. Коэффициент трещиностойкости возрастает с измельчением микроструктуры у образцов, полученных из порошка *1*.

Подобное поведение можно связать со строением агломератов. На рис. 5 представлено СЭМ-изображение излома образца после плазменно-искрового спекания в графитовой пресс-форме с молибденовой обечайкой при $P = 30$ МПа, $t = 1300$ °С и изотермической выдержке 10 мин.

На рис. 5 четко выделяются области с максимальной плотностью: границы агломератов и агрегатов. В данном случае очевидно, что наивысшая плотность — у агломератов, полученных распылительной сушкой, непосредственно на границе сферы. При спекании агломератов внутри остаются полости, которые при приложении давления в процессе спекания приводят к деформации и разрушению уже спеченных сфер.

Таким образом, два варианта агломерирования нанопорошков (операции, значительно облегчающей дальнейшую их консолидацию) обуславливают образование существенно отли-

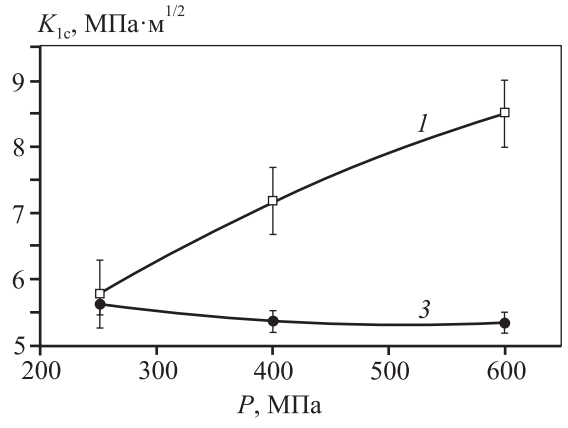

Рис. 4. Влияние давления прессования порошков ***1*** и ***3*** на коэффициент трещиностойкости спеченных материалов

Fig. 4. Effect of Powder ***1*** and Powder ***3*** compaction pressure on the crack resistance coefficient of sintered materials

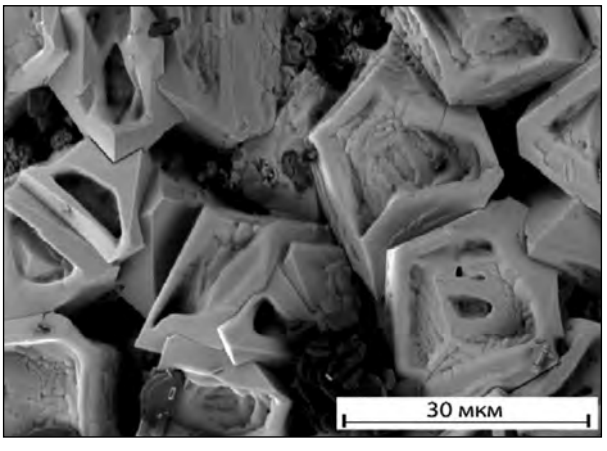

Рис. 5. СЭМ-изображение микроструктуры излома диоксида циркония, спеченного с приложением давления из зарубежного промышленного порошка *3*

Fig. 5. SEM image of the fracture microstructure of zirconia sintered from foreign commercial Powder *3* with pressure applied

чающихся агломератов, которые пригодны для различных условий формования. Связать такое поведение можно с тем, что в случае распылительной сушки наибольшая концентрация частиц отмечена вблизи поверхности сферы, а при грануляции (вследствие фрактальной структуры гранулятов) — в центре. Для осуществления большинства способов компактирования наиболее пригодны порошки, полученные распылительной сушкой, однако при этом невозможно достичь размера зерна, эквивалентного размеру первоначальных частиц. Применение второго варианта агломерации с использованием полусухого прессования при достаточно высоком давлении позволяет разрушить не только агломераты, но и агрегаты и получить наноструктурированную керамику с размером зерна, близким к размеру первоначальных наночастиц.

Заключение

Удельная поверхность порошков при гранулировании остается неизменной, что указывает на значительную пористость полученных агломератов. Агломераты порошков с различными характеристиками при одинаковых условиях гранулирования отличаются друг от друга.

При увеличении давления прессования в условиях полусухого прессования с водным раствором ПВС в качестве связки происходит разрушение агломератов и даже агрегатов гранулированных порошков. Порошки, агломерированные с применением распылительной сушки, разрушаются значительно менее интенсивно.

Коэффициент трещиностойкости образцов из гранулированных порошков возрастает при повышении давления прессования и сопровождающем его измельчении микроструктуры материала. Коэффициент трещиностойкости образцов из порошка, агломерированного с применением распылительной сушки, не изменяется с увеличением давления прессования.

Представленные результаты исследований получены в ходе выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSNM-2020-0026).

Acknowledgments: *The presented research findings were obtained as part of the government task of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project № FSNM-2020-0026).*

Литература/References

1. *Галахов А.В.* Агломераты в нанопорошках и технология керамики. *Новые огнеупоры*. 2009. No. 9. С. 20—25.
   Galakhov A.V. Agglomerates in nanopowders and ceramic technology. *Refract. Ind. Ceram*. 2009. Vol. 50. No. 5. P. 348—353. DOI: 10.1007/s11148-010-9212-x.
2. *Dogan F., Roosen A., Hausner H.* Agglomerate formation, compact characteristics and sintering of ceramic powders. *J. Phys. Colloq.* 1986. Vol. 47 (C1). P. 231—235. DOI: 10.1051/jphyscol:1986134.
3. *Геворкян Э.С., Мельник О.М., Чишала В.А., Сирота В.В.* Фазовые и структурные состояния в нанокристаллических порошках на основе диоксида циркония. *Огнеупоры и техн. керамика*. 2012. No. 7—8. С. 26—31.
   Gevorkyan E.S., Melnik O.M., Chishala V.A., Sirota V.V. Phase and structural states in nanocrystalline zirconia-based powders. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2012. No. 7—8. P. 26 —31 (In Russ.).
4. *Карбань О.В., Хазанов Е.Н., Хасанов О.Л., Саламатов Е.И., Гончаров О.Ю.* Наследственность и модификация наноструктурной керамики ZrO_2 в процессе изготовления. *Перспект. материалы*. 2010. No. 6. С. 76—85.
   Karban O.V., Khazanov E.N., Khasanov O.L., Salamatov E.I., Goncharov O.Yu. Heredity and modification of ZrO_2 nanostructured ceramics in the manufacturing process. *Perspektivnye materialy.* 2010. No. 6. P. 76—85 (In Russ.).
5. *Айлер Р.* Химия кремнезема. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. Ч. 1.
   Iler Ralph K. The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid, and surface properties, and biochemistry. N.Y.: John Wiley and Sons, 1979.
6. *Федоров П.П., Иванов В.К.* Кооперативный механизм образования кристаллов путем агрегации и сращивания наночастиц. *ДАН*. 2011. Т. 437. No. 4. С. 468—471.
   Fedorov P.P., Ivanov V.K. Cooperative formation of crystals by aggregation and intergrowth of nanoparticles. *Doklady Physics.* 2011. Vol. 56. No. 4. P. 205—207. DOI: 10.1134/S1028335811040021.
7. *Balakrishnan A., Pizette P., Martin C.L., Joshi S.V., Saha B.P.* Effect of particle size in aggregated and agglomerated ceramic powders. *Acta Mater.* 2010. Vol. 58 (3). P. 802—812. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.09.058.
8. *Cawley J.D., LaRosa J., Dirkse F.* Agglomeration of ceramic powders. The NASA Laser Light Scattering

Advanced Technology Development Workshop. 1988. P. 185—197.

9. *De Martin L., Fabre A., Van Ommen J.R.* The fractal scaling of fluidized nanoparticle agglomerates. *Chem. Eng. Sci.* 2014. Vol. 112. P. 79—86. DOI: 10.1016/j.ces.2014.03.024.
10. *Цветкова И.Н., Шилова О.А., Дроздова И.А., Гомза Ю.П.* Исследование фрактальной структуры гибридных фосфоросиликатных и боросиликатных материалов, полученных золь-гель методом. *Перспект. материалы*. 2011. No. 13. С. 888—894.
Tsvetkova I.N., Shilova O.A., Drozdova I.A., Gomza Yu.P. Investigation of the fractal structure of hybrid phosphorosilicate and borosilicate materials obtained by the sol-gel method. *Perspektivnye materialy*. 2011. No. 13. P. 888—894 (In Russ.).
11. *Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б.* Моделирование процесса компактирования нанопорошков в рамках гранулярной динамики. *Журн. техн. физики*. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 18—29.
Boltachev G.Sh., Volkov N.B. Modeling the process of compacting nanopowders in the framework of granular dynamics. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2011. Vol. 81. Iss. 7. P. 18 — 29 (In Russ.).
12. *Dulina N.A., Baumer V.N., Danylenko M.I., Mateychenko P.V., Tolmachev A.V., Vovk O.M., Yavetskiy R.P.* Effects of phase and chemical composition of precursor on structural and morphological properties of $(Lu_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ nanopowders. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. Iss. 3. P. 2397—2404. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.08.092.
13. *Иванова Е.А., Конаков В.Г.* Проблемы агломерации порошков-прекурсоров системы ZrO_2—HfO_2—Y_2O_3. *Вестн. СПбГУ.* 2007. Сер. 4. Вып. 2. С. 106—110.
Ivanova E.A., Konakov V.G. Problems of agglomeration of powder-precursors of the ZrO_2—HfO_2—Y_2O_3 system. *Vestnik SPbGU*. 2007. Ser. 4. Iss. 2. P. 106—110 (In Russ.).
14. *Groot Zevert W.F.M., Winnubst A.J.A., Theunissen G.S.A.M., Burggraaf A.J.* Powder preparation and compaction behaviour of fine-grained Y—TZP. *J. Mater. Sci.* 1990. Vol. 25. Iss. 8. P. 3449—3455. DOI: 10.1007/BF00575369.
15. *Габелков С.В., Тарасов Р.В., Миронова А.Г.* Изменение пористой структуры при спекании стабилизированного иттрием оксида циркония. *Порошк. металлургия*. 2011. No. 3/4. С. 35—43.
Gabelkov S.V., Tarasov R.V., Mironova A.G. Change in the porous structure during sintering of yttrium-stabilized zirconium oxide. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2011. No. 3/4. P. 35—43 (In Russ.).
16. *Mazaheri M., Simchi A., Golestani-Fard F.* Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28. Iss. 15. P. 2933—2939. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.04.030.
17. *Поздеева Т.Ю., Шоков В.О.* Агломерация как важный этап технологической схемы получения изделий из нанопорошков. В сб.: *Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении — ИТММ-2019*: Матер. 4-й науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Пермь, 23—27 сент. 2019 г.). Пермь: Перм. нац. иссл. политехн. ун-т, 2019. С. 217—218.
Pozdeeva T.Yu., Shokov V.O. Agglomeration as an important stage of the technological scheme of obtaining products from nanopowders. In: *Innovative technologies in materials science and engineering — ITMM-2019*: Mater. 4-th sci.-pract. konf. (Perm, 23—27 Sept. 2019). Perm: Permskii natsional'nyi issledovatel'skii politekhnicheskii universitet, 2019. P. 217—218 (In Russ.).
18. *Порозова С.Е., Зиганьшин И.Р.* Роль синтетических и природных полимеров в процессе формирования наночастиц и наноматериалов. В сб. *Техническая химия. От теории к практике*: Матер. 3-й междунар. конф. (г. Пермь, 15—19 окт. 2012 г.). Пермь: ООО «Печатный салон «Гармония», 2012. С. 12—16.
Porozova S.E., Ziganshin I.R. The role of synthetic and natural polymers in the formation of nanoparticles and nanomaterials. In: *Technical chemistry. From theory to practice*: Mater. 3-rd Int. conf. (Perm, 15—19 Oct. 2012). Perm: Pechatnyi salon «Garmoniya», 2012. P. 12—16 (In Russ.).
19. *Порозова С.Е., Сметкин А.А., Солнышков И.В.* Состав и строение поверхности высокопористых материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016. No. 4. С. 68—75.
Porozova S.E., Smetkin A.A., Solnyshkov I.V. Surface composition and structure of highly porous materials based zirconia stabilized with yttria. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 6. P. 664—669. DOI: 10.3103/S10 678212170 600 98.
20. *Анциферов В.Н., Порозова С.Е., Кульметьева В.Б.* Влияние добавок водорастворимых полимеров на фазовый состав и размеры частиц диоксида циркония при осаждении из растворов солей. *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. No. 3. С. 402—408.
Antsiferov V.N., Porozova S.E., Kul'met'eva V.B. Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions. *Glass Phys. Chem.* 2012. Vol. 38. No. 3. P. 322—326. DOI: 10.1134/S1087659612030029.
21. *Ghosh A., Suri A.K., Pandey M., Thomas S., Rama Mo-*

han T.R., Rao B.T. Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study. *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. Iss. 9—10. P. 1170—1173. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.10.102.

22. *Liang B., Ding C., Liao H., Coddet C.* Study on structural evolution of nanostructured 3 mol.% yttria stabilized zirconia coatings during low temperature ageing. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 29. Iss. 11. P. 2267—2273. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.002.
23. *Kurogi Y.* Recent trends in dry etching. *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 92. Iss. 1—2. P. 33—40. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90185-7.
24. *Gogotsi G.A., Dub S.N., Lomonova E.E., Ozersky B.I.* Vickers and Knoop indentation behaviour of cubic and partially stabilised zirconia crystals. *J. Eur. Ceram. Soc*. 1995. Vol. 15. Iss. 5. P. 405—413. DOI: 10.1016/0955-2219(95)91431-M.
25. *Галахов А.В.* Структура порошкового компакта. Ч. 1. Неоднородность упаковки частиц. *Новые огнеупоры*. 2014. No. 5. С. 22—32.
Galakhov A.V. Powder compact structure. Pt. 1. Particle packing inhomogeneity. *Refract. Ind. Ceram*. 2014. Vol. 55. Iss. 3. P. 199—208. DOI: 10.1007/s11148-014-9690-3.
26. *Габелков С.В., Тарасов Р.В., Миронова А.Г., Литвиненко Л.М.* Эволюция структурной организации наноразмерного порошка оксида циркония при размоле и прессовании. *Физика и техника высоких давлений*. 2008. Т. 18. No. 2. С. 98—110.
Gabelkov S.V., Tarasov R.V., Mironova A.G., Litvinenko L.M. Evolution of the structural organization of zirconia nanosize powder at milling and compaction. *Fizika i tekhnika vysokikh davlenii*. 2008. Vol. 18. No. 2. P. 98—110 (In Russ.).
27. *Мошников В.А., Грачева И.Е., Аньчков М.Г.* Исследование наноматериалов с иерархической структурой, полученных золь-гель методом. *Физика и химия стекла*. 2011. Т. 37. No 5. С. 672-684.
Moshnikov V.A., Gracheva I.E., An'chkov M.G. Investigation of sol-gel derived nanomaterials with a hierarchical structure. *Glass Phys. Chem*. 2011. Vol. 37. No. 5. P. 485—495. DOI: 10.1134/S1087659611050063.